

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94014

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/027	5 0 2	9019-2H		
C 0 8 L 23/00		7107-4 J		
G 0 3 F 7/004	5 1 1	7124-2H		
	5 2 1	7124-2H		
7/028		9019-2H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-255234	(71)出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	平成3年(1991)10月2日	(72)発明者	菅原 聡子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(72)発明者	西出 利一 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74)代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 ホログラム用感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 干渉縞の明るい部分と暗い部分との分離効率がよく、極めて鮮明で、かつ、保存安定性に優れたホログラムを形成する感光性樹脂を提供する。

【構成】 ラジカル重合性を有し、常圧、20℃～100℃の温度で液状の不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、エポキシ樹脂を30～100重量部配合して成るホログラム用感光性樹脂組成物。

【効果】 不飽和エチレン系モノマーが、特定の露光波長に対して感光性を有する一方で、エポキシ樹脂が、その特定波長に対し感光性を有さないような構成としたため、これら2成分の分離が効率よく行われ、鮮明で保存安定性に優れたホログラムが形成できる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合性を有し、常圧、20℃～100℃の温度で液状の不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、エポキシ樹脂を30～100重量部配合して成ることを特徴とするホログラム用感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ホログラムに用いる感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のホログラム用感光性樹脂としては、以下に示すものが知られている。第1の例としては、低屈折率の不飽和エチレンモノマー、例えば、屈折率1.47のブチルメタクリレート、重合の際、架橋剤として作用するような前記モノマーと同程度の屈折率を有する不飽和エチレンモノマー、例えば、屈折率1.5のエチレングリコールジメタクリレート、および高屈折率を有し反応性が低い化合物、例えば、屈折率1.66の1-フェニルナフタレンを主成分とし、開始剤としてベンゾインメチルエーテルを使用した感光性樹脂が挙げられる。

【0003】また、第2の例としては、低屈折率で反応性が高いモノマーとしてシクロヘキシルメタクリレート、高屈折率で反応性が低いモノマーとしてN-ビニルカルバゾール、重合開始剤としてベンゾインメチルエーテルを使用した感光性樹脂が挙げられる。

【0004】上記組成から成る感光液を2枚のガラス基板で挟持して感光層とし、レーザーにてホログラムを記録するものである。いずれの組成から作成した感光層においても、体積ホログラムの露光を行うと、干渉縞の明るい部分から高反応性物質の重合が行われ、重合により生じる物質濃度の勾配から、高反応性物質は明るい部分へ、低反応性物質は暗い部分へと拡散が生じる。このようにして、干渉縞は、各々の物質の屈折率の差で記録され、ホログラムが形成される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来のホログラム用感光性樹脂にあっては、第1の例では、低反応性物質として使用している1-フェニルナフタレンが実際はほとんど反応性が無いものであり、ホログラム完成後も低分子量の物質として残る組成となっていたため、保存安定性を確保する都合上好ましくないという問題点があった。

【0006】また、第2の例では、低反応性物質として使用しているN-ビニルカルバゾールが、ホログラムの露光中もある程度重合が進む組成となっていたため、両成分とも同時に重合が進んでしまい、干渉縞の分離が非常に不完全なものとなるという問題点があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、このような従

2

来の問題点に着目してなされたもので、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂を使用し、この不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂との感光性を、増感剤などを用いて波長に関して異ならせる。即ち、不飽和エチレン系モノマーを、ある特定波長に対し感光性を有するようにし、かつ、エポキシ樹脂を当該特定波長に対し感光性を有さないようにすることにより、ホログラム形成時における干渉縞の明るい部分と暗い部分との分離が効率よく行えること、また、ホログラム形成後に紫外線または熱により、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の両方を完全に重合させると保存安定性が向上することを知見したことに基づく。

【0008】従って、本発明の感光性樹脂組成物は、ラジカル重合性を有し、常圧、20℃～100℃の温度で液状の不飽和エチレン系モノマー100重量部に対し、光ラジカル重合開始剤と増感剤を0.05～10重量部、エポキシ樹脂を30～100重量部配合して成ることを特徴とする。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のホログラム用感光性樹脂組成物に用いる不飽和エチレン系モノマーは常圧、20～100℃で液体の、ラジカル重合性を持つもので、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロキシフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレートなどの各種アクリレートが例示できる。また、各種ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、アクリルアミドであってもよい。

【0010】上記不飽和エチレン系モノマーは、常温・常圧での感光性樹脂の取扱いに際しモノマー状態を保持する必要があるため、常圧、20～100℃の温度で液状であることを要する。

【0011】また、上記不飽和エチレン系モノマーの屈折率は、1.55以下、好ましくは1.30～1.55であるのが良い。1.55以下とする理由は、ホログラム形成の一方の成分であるエポキシ樹脂は、一般的に屈折率が約1.6であり、また、このエポキシ樹脂と組合せて良好なホログラムを形成するには、少なくとも0.05の屈折率差が必要だからである。

【0012】次に、光ラジカル重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1,3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニルベンゼン)、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのパーオキシ酸エステル、ヨードニウム塩類、ジアニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキ

(3)

3

ルまたはアルキルほう酸塩、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、N-アリアルグリシンなどが例示できる。また、増感剤としては、種々の可視光増感剤、例えば、ミヒラーズケトンなどの芳香族アミン、キサンテン系色素、チオピリリウム塩、メロシニン・キノリン系色素、クマリン・ケトクマリン系色素、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、ジアニン、フタロシアニン、ポルフィン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレングリーン、などを例示できる。上記光ラジカル重合開始剤と増感剤は、不飽和エチレン系モノマー 100重量部に対し、0.05~10重量部の割合で用いる。配合量が0.05重量部未満では、吸光量が少なく効果がなく、10重量部を超えると、光の吸収が過剰となり、露光のためのレーザー光がホログラム膜の深い部分まで到達しなくなるため好ましくない。

【0013】さらに、エポキシ樹脂は、上記不飽和エチレン系モノマーとの関係から、400nm以下の紫外線で硬化するものかまたは熱硬化型のものであるのがよい。また、エポキシ樹脂は、上記不飽和エチレン系モノマー 100重量部に対し、30~100重量部の割合で用いる。30重量部未満では、ホログラムの格子の高屈折率部分を形成するための必要量に達せず、また、100重量部を超えると、最初のレーザーによる露光で重合が進行する成分が半分以下となり、一旦形成された格子が不安定で乱れる可能性があり好ましくない。

【0014】次に、本発明の感光性樹脂を用いたホログラムの形成機構につき説明する。本発明の感光性樹脂組成物において、紫外線（UV）による露光では不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の両方の重合が行われる。しかし、アルゴンイオンレーザーなどの可視波長に\*

4

\*おける露光では増感剤（可視光増感剤）により光増感されているラジカル重合開始剤を介して不飽和エチレン系モノマーは重合するが、エポキシ樹脂は重合しない。

【0015】この理由は、エポキシ樹脂は、上記増感剤ではほとんど増感されず、また、不飽和エチレン系モノマーの反応で発生するラジカルの影響も受けないからである。従って、上記レーザーによるホログラム露光時には干涉縞の明るい部分から不飽和エチレン系モノマーが重合し、この部分の不飽和エチレン系モノマーが不足するため、干涉縞の暗い部分に存在する不飽和エチレン系モノマーは明るい部分に移動する。

【0016】一方、エポキシ樹脂は、重合せず干涉縞の暗い部分に押し出され、この結果、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の2成分は、干涉縞の明るい部分と暗い部分とに分離する。以上の如く、不飽和エチレン系モノマーを、ある特定の波長に対して感光性を有するようにし、かつ、エポキシ樹脂を当該波長に対して感光性を有さないように調整することにより、干涉縞の明るい部分と暗い部分との分離を効率よく行うことができる。

【0017】また、ホログラム形成後に紫外線露光等を行うことにより、不飽和エチレン系モノマーとエポキシ樹脂の両方を完全に重合させ、保存安定性のよいホログラムを形成することもできる。

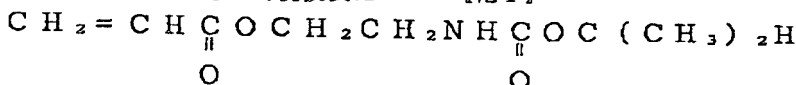
【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例により接続する。

#### 実施例1

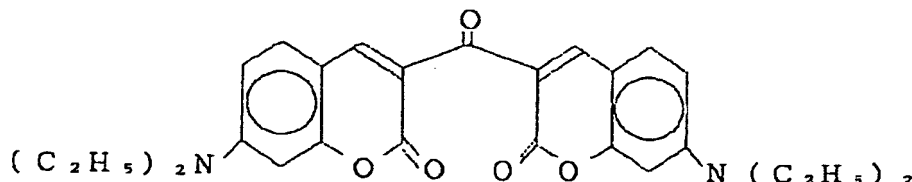
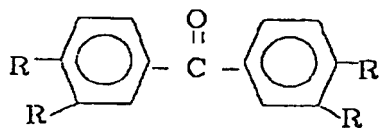
ラジカル重合性の不飽和エチレン系モノマーとして、次式

【化1】



で表される1官能性ウレタンアクリレート（S.N.P.E.社製、商品名ACTICRYLCL960）を100重量部（以下、組成の比率は重量部で示す。）に対して、カチオン反応性のUV硬化型エポキシ樹脂（旭電化工業（株）製、商品名オプトマーKR400）を30~50、アクリレートと反応するラジカル重合開始剤として、次式

【化2】



（式中のRは-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を示す。）で表される3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシドカルボニルベンゾフェノン）を2~10、可視光増感色素として、次式

【化3】

40

(4)

5

で表される3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を0.1~0.5添加した。得られた混合物を12時間攪拌して完全に溶解させ感光液とした。この感光液を透明なガラス基板2枚で挟んで膜厚20~80 $\mu\text{m}$ の感光層とした。

【0019】得られた感光層に紫外線を照射し、流動性がなくなるまで前重合を行ない、アルゴンイオンレーザーの488 nmで体積ホログラムの露光を行った。その後、再び紫外線を照射し重合を完全に終了させて、保存安定性のよい、明るいホログラムを得ることができた。

【0020】本実施例による構成では、紫外線による露光ではアクリレートとエポキシ樹脂の両方の重合が行なわれるが、アルゴンイオンレーザーの可視波長による露光ではクマリン色素で可視光増感されているラジカル重合開始剤を介してアクリレートは重合するが、エポキシはクマリン色素ではほとんど増感されず、アクリレートの反応で発生するラジカルの影響も受けないため、重合しない。このため、アルゴンイオンレーザーによるホログラム露光時には干渉縞の明るい部分からアクリレートが重合しこの部分のアクリレートが不足するため、干渉縞の暗い部分に存在するアクリレートは明るい部分へと移動する。エポキシは重合せず干渉縞の暗い部分へと押し出され、アクリレートとエポキシ樹脂の2成分は干渉縞の暗い部分と明るい部分とに分離する。以上のように、ある特定の波長に対して感光性を有するようにしたアクリレートと、その特定の波長に対して感光性を有さないエポキシを組み合わせることにより、分離の効率は非常に向上した。また、ホログラム形成後に紫外線露光を行ない、アクリレートとエポキシ樹脂の両方を完全に重合させ保存安定性がよいホログラムとすることができた。前露光を行なって粘度を上げるのは、モノマーの拡散速度を調整するためである。

#### 【0021】実施例2

エチレングリコールジメタクリレートを100に対しUV硬化型エポキシ樹脂(旭電化工業(株)製、商品名オプター-BYX304)を25~50、ラジカル重合開始剤として3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルパーオキサイドカルボニルベンゾフェノン)を3~10、可視光増感色素として3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を0.1~0.5を溶解させて感光液とした。本実施例においては、エチレングリコールジメタクリレートはクマリン色素に増感されているため500 nm付近の可視光でも紫外線でも重合が行なわれるが、エポキシ樹脂は紫外線では重合が進むが、可視光では重合しない。このため、感光層を形成し体積ホログラムを実施例1と同様の方法で作製すると、実施例1と同様の効果が得られ、明るく保存安定性のよいホログラムを作ることができた。

#### 【0022】実施例3

ヒドロキシプロピルアクリレートを100に対し、熱硬化

6

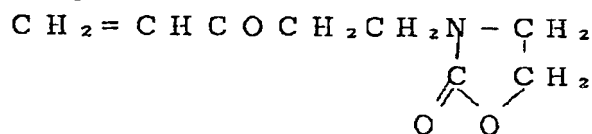
性エポキシ樹脂(ビスフェノールA型エポキシと硬化剤(例えばエー・シー・アール(株)製、商品名H-3551)を100:30~60の比率で混合したもの)を25~35、ラジカル重合開始剤として3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルパーオキサイドカルボニルベンゾフェノン)を4~8、可視光増感剤として3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を0.1~0.5添加し完全に溶解させた。次いで、実施例1と同様に感光層を形成した。

【0023】本実施例では、アクリレートは紫外~可視の波長に感度を持つように増感されているが、エポキシは光では反応を行なわない。したがって、アルゴンイオンレーザーの488 nmにてホログラム露光を行なうと実施例1と同様の効果でアクリレートとエポキシが分離しホログラムを形成することができた。その後、紫外線による全面露光でアクリレートを完全に重合させ、さらに80~90℃で24時間以上加熱することによってエポキシが完全に重合するので、明るい、保存安定性のよいホログラムが得られた。

#### 【0024】実施例4

次式

【化4】



で表される1官能性のアクリリックウレタン(SNPE社製、商品名ACTICRYLCL959)を100に対し、実施例3と同じ熱硬化型エポキシ樹脂を25~35、3, 3', 4, 4'-テトラ(1-ブチルパーオキサイドカルボニルベンゾフェノン)をラジカル重合開始剤として3~10、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を0.1~0.5添加し完全に溶解させ感光液とした。この感光液を透明なガラス基板2枚で挟んで感光層とし、実施例3と同様の処理を行なうと、明るい、保存安定性のよいホログラムが得られた。

【0025】以上本発明を実施例により説明したが、本発明はこれのみに限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々の変形が可能である。例えば、本発明で用いる不飽和エチレンモノマーは実施例で示したアクリレートやメタクリレートに限られるものではなく、ラジカルにより重合が進み、カチオン重合しない不飽和エチレンモノマーで、屈折率が1.3~1.55のものであれば、何でも用いることができる。また、エポキシ樹脂としては、実施例にあげたものに限らず、紫外線が熱のどちらかで硬化するタイプで透明なものであれば何でも使用することができる。

#### 【0026】

【発明の効果】以上説明してきたように、この発明によれば、その構成をラジカル重合を行なう不飽和エチレン

50

(5)

7  
モノマー、ラジカル重合開始剤とこの重合開始剤に対する増感剤、紫外線または熱により硬化するエポキシ樹脂としたため、特定の露光波長に対する感光性の違いから、不飽和エチレンモノマーとエポキシ樹脂の2成分の

8  
分離が効率よく行なわれ、紫外線による後露光や熱処理により全ての成分を硬化できるため、非常に明るく保存安定性に優れたホログラムを得ることができるという効果が得られる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

G 0 3 F 7/038

G 0 3 H 1/02

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

7124-2H

8106-2K

F I

技術表示箇所